

・従事技術者に記載

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181380

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) H^1C^1	識別記号	F I	
C 0 9 J 109/02		C 0 9 J 109/02	
11/04		11/04	
163/00		163/00	
H 0 5 K 3/38		H 0 5 K 3/38	E
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号	特願平9-350780	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成9年(1997)12月19日	(72) 発明者	石黒 雅春 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 渡辺 敏雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 難燃性接着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 接着性、半田耐熱性、耐熱老化性および難燃性に優れ、フレキシブル印刷回路基板用接着剤として有用な難燃性接着剤組成物の提供。

【解決手段】 (A) カルボキシ基含有ニトリルブタジエンゴム、(B) ポリN-グリシジル型エポキシ樹脂、(C) N-グリシジル基を有しない2官能以上のエポキシ樹脂、(D) 平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の樹脂被覆赤リン系難燃化剤、および(E) シラン処理が施された、2族または3族の金属の水酸化物からなる難燃助剤を、所定の割合で含む難燃性接着剤組成物。

(2)

特開平11-181380

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) カルボキシル基含有ニトリルブタジエンゴム、(B) ポリN-グリシジル型エポキシ樹脂、(C) N-グリシジル基を有しない2官能以上のエポキシ樹脂、(D) 平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の樹脂被覆赤リン系難燃化剤、および(E) シラン処理が施された、2族または3族の金属の水酸化物からなる難燃助剤を、以下の重量割合(固形分換算)で含む難燃性接着剤組成物。

(B) / (A) = 0.01 ~ 0.25

(C) / (A) = 1.0 ~ 4.0

(D) / (A) = 0.3 ~ 1.1

(E) / (A) = 0.4 ~ 2.0

【請求項2】 請求項1に記載の難燃性接着剤組成物からなるフレキシブル印刷回路基板用接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は難燃性接着剤組成物に関し、特に、接着性、半田耐熱性、耐熱老化性および難燃性に優れ、フレキシブル印刷回路基板用接着剤として有用な難燃性接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリイミド樹脂フィルム、ポリエステル樹脂フィルム等のフィルムからなるフレキシブル印刷回路基板上に、接着剤を介して、銅箔、アルミニウム箔等の金属箔を接着させたものは、フレキシブル印刷配線材料として、カメラ、電卓、電話機(家庭用、PHS)、プリンター、DVD(デジタルビデオディスク)を始めとするオーディオ機器等の多くの分野で使用されている。近年、これらの電気・電子機器は益々軽薄短小化し、回路がより複雑化するに伴って、これらの機器に使用されるフレキシブル印刷配線材料に対しては、フレキシブル印刷回路基板と金属箔との間の接着性は基より、より高い半田耐熱性および耐熱老化性が要求されてきている。また、PL法の発達により材料の難燃性も厳しい要求がなされている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来、フレキシブル印刷回路基板用の接着剤として用いられているフッ素樹脂、エポキシノボラック樹脂、ニトリルフェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等の各種樹脂をベースとする接着剤は、特に半田耐熱性、耐熱老化性の点で、益々高度化する要求を十分満足させる性能を備えるものではなかった。

【0004】 そこで、本発明の目的は、接着性、半田耐熱性、耐熱老化性および難燃性に優れ、フレキシブル印刷回路基板用接着剤として有用な難燃性接着剤組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、接着性、半田耐熱性、耐熱老化性、難燃性に優れた接着剤組成物

を見出すことを課題として、まず、カルボキシル基含有ニトリルゴムと、エポキシ樹脂を主成分とする組成物について、リン系難燃化剤の添加を検討した。その結果、樹脂被覆された赤リン系難燃化剤が、接着性、半田耐熱性および難燃性の向上に最も有効であることが判明した。しかし、赤リン系難燃化剤を単独で配合した組成物は、着色が著しく、また、赤リン特有の臭気が発生するとともに、アエロシル等のテフロン付与剤が含まれていないため、これを用いてフレキシブル印刷回路基板と金属箔とを貼り合わせるに際して、組成物のランド部への流れ込みが大きくなり、フレキシブル印刷回路基板における短絡等の原因となるという問題があった。

【0006】 そこで、さらに検討を加えた結果、シラン処理が施された2族または3族の金属の水酸化物を添加することにより、大幅に接着剤の可撓性を低下させずに着色を改善でき、また、ポリN-グリシジル型エポキシ樹脂を添加することでランド部への流れ込みを改善できることを知見し、本発明に至った。

【0007】 すなわち、本発明は、(A) カルボキシル基含有ニトリルブタジエンゴム、(B) ポリN-グリシジル型エポキシ樹脂、(C) N-グリシジル基を有しない2官能以上のエポキシ樹脂、(D) 平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の樹脂被覆赤リン系難燃化剤、および(E) シラン処理が施された、2族または3族の金属の水酸化物からなる難燃助剤を、以下の重量割合(固形分換算)で含む難燃性接着剤組成物を提供するものである。

(B) / (A) = 0.01 ~ 0.25

(C) / (A) = 1.0 ~ 4.0

(D) / (A) = 0.3 ~ 1.1

(E) / (A) = 0.4 ~ 2.0

【0008】 以下、本発明の難燃性接着剤組成物(以下、「本発明の組成物」という)について詳細に説明する。

【0009】 本発明の組成物は、(A) カルボキシル基含有ニトリルブタジエンゴム、(B) ポリN-グリシジル型エポキシ樹脂、(C) N-グリシジル基を有しない2官能以上のエポキシ樹脂、(D) 樹脂被覆赤リン系難燃化剤、および(E) 金属水酸化物からなる難燃助剤を主成分とするものである。

【0010】 本発明の組成物の(A)成分であるカルボキシル基含有ニトリルブタジエンゴムとしては、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムの末端をカルボキシル化してなるもの(A-1)、またはアクリロニトリル、ブタジエンおよびカルボキシル基含有単量体を3元共重合させてなる共重合ゴム(A-2)等を用いることができる。

【0011】 前記アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(A-1)において、アクリロニトリルとブタジエンとの含有割合がモル比で3/97~60/40のモル比のものが好ましく、硬化させて耐熱性および可撓性

10

20

30

40

50

(3)

特開平11-181380

3

に優れる硬化物を形成する組成物を得ることができる点で、1/95~45/55のモル比のものが特に好ましい。

【0012】また、アクリロニトリル-ブタジエン-カルボキシル基含有単量体からなる3元共重合ゴム(A-2)において、アクリロニトリル/ブタジエンの含有割合は、60/40~3/97であり、接着性および耐熱性に優れる硬化物を形成する組成物が得られる点で、好ましいは5/95~45/55である。

【0013】このカルボキシル基含有ニトリルブタジエンゴムは、カルボキシル基含有量が0.5~13モル%のものであり、接着性および耐熱性に優れる組成物が得られる点で、1~8モル%のものが好ましい。

【0014】このカルボキシル基含有ニトリルブタジエンゴムの具体例として、ハイカーCTBN、ハイカーCTBNX、ハイカー1072(以上、グッドリッチ社製)、ニポール1072(日本ゼオン社製)、ケミガム55H(グッドイヤー社製)、タイラック221A(スタンダード・ブランド社製)等の商品名で市販されているものが挙げられる。

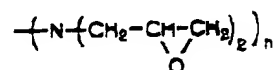
【0015】また、本発明において、このカルボキシル基含有ニトリルブタジエンゴムは、さらに薄膜化が要求される場合には、有機溶剤に溶解あるいは分散させた形*

*態としても用いることができる。用いられる溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、イソプロパノール、メチルセロソルブ等が価格面、Bステージ化の乾燥性のし易さから好ましい。

【0016】本発明の組成物の(B)成分であるポリN-グリシジル型エポキシ樹脂は、分子内に下記一般式(b)で表される基を有する化合物である。

【0017】

【化1】



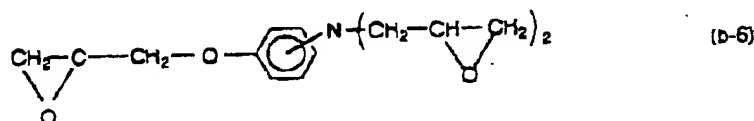
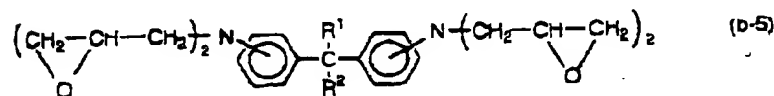
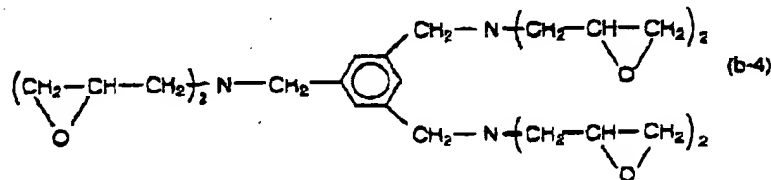
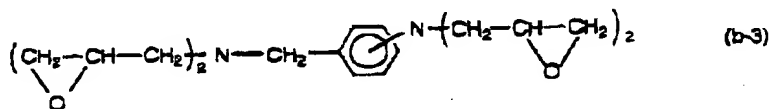
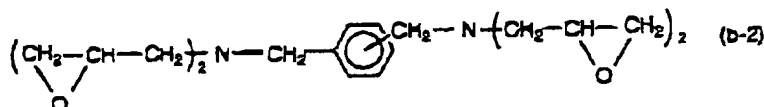
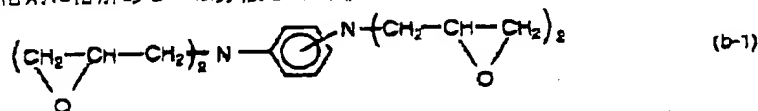
(式中、nは1~6の整数である)

【0018】このポリN-グリシジル型エポキシ樹脂は、一般的には対応するアミンとエピハロヒドリンから合成されるものである。

【0019】このポリN-グリシジル型エポキシ樹脂の具体例としては、下記式(b-1)~(b-6)で表されるものが挙げられる。

【0020】

【化2】



(4)

特開平11-181380

5

(式中、R1 および R2 は、同一でも異なっていてもよく、水素原子または炭素原子数1~6のアルキル基である)

これらの式(b-1)~(b-6)で表される化合物の中で、コストの面で、式(b-5)および(b-6)で表されるものが好ましい。これらの式(b-1)~

(b-6)で表される化合物の具体例として、式(b-5)において、R1 および R2 が水素原子である4,

4' 置換体に該当する化合物として、テトラド-X (三菱化学(株)製)の商品名で市販されているもの、

また、式(b-6)において、p-置換体に該当する化合物として、エピコート YX4 (細化シェル(株)製)の商品名で市販されているものなどが挙げられる。

【0021】また、本発明の組成物は、(C)成分として、前記(B)のN-グリシジル基を有しない2官能以上のエポキシ樹脂を含むものである。このエポキシ樹脂

(C)は、1分子中に2個以上のエポキシ基を含有し、前記(B)で表されるN-グリシジル基を有しないエ

ポキシ樹脂である。このエポキシ樹脂(C)としては、例えば、2, 2-ビス(4'-エポキシフェニル)プロパ

ン、1, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタ

ン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタ

ン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4'-ヒドロキシフェニル)エタ

ン、1-ヒドロキシジフェニルエーテル、p-(4'-ヒドロキシフェニル)フェノール等のポリフェノール類の

グリシジルエーテル化物からなるポリフェノール系エポキシ樹脂；前記ポリフェノール類の芳香族水素化物のグ

リシジルエーテル化物からなるエポキシ樹脂；カテコ

ル、ゾルシン、ハイドロキノ、フロログルシン等の

多価フェノール類のグリシジルエーテル化物からなるエ

ポキシ樹脂；p-tert-ブチルフェノールノボラック等の

ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物からなるノボ

ラック型エポキシ樹脂；ビニルシクロヘキサジエノキシ

ド、モノエノキシド、ジシクロペンタジエノキシ

ド等の脂環式多価フェノールのグリシジル化物からなる脂環式エポキシ樹脂；フタル酸、シクロヘキサ-

1, 3-ジカルボン酸等のポリカルボン酸のエステル縮

合物のポリグリシジルエステル化物からなるエポキシ樹

脂などが挙げられる。これらの中でも、コスト面、また、接着性、半田耐熱性および可撓性に優れる硬化物を形成する組成物が得られる点で、ポリフェノール系エポキシ樹脂およびノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。

【0022】本発明の組成物において、(D)成分として用いられる樹脂被覆赤リン系難燃化剤は、粒子状の赤リンの表面を樹脂で被覆したものである。この樹脂被覆赤リン系難燃化剤の平均粒径は、本発明の組成物のBステージ化の際の塗布面がムラにならない点で、5 μ m以下であり、さらに接着性および半田耐熱性に優れるとともに、保存安定性および塗布時の分散性に優れる組成物

6

が得られる点で、2 μ m以下が好ましい。また、赤リン系難燃化剤の表面を被覆する樹脂は、マトリックス樹脂との相溶性が良好なものであればよく、特に制限されない。例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。この樹脂被覆赤リン系難燃化剤の具体例として、ノーバレット280C、ノーバレット580C (いずれもリン化学社製)等の商品名の市販品を挙げることができる。表面に樹脂被覆を施していない赤リンは化学的に不安定で、空気中の酸素あるいは溶媒中の水分と反応して分解し、リン酸を形成して回路の腐食の原因となるおそれがある。

【0023】本発明の組成物において、(E)成分として用いられる難燃助剤は、2族または3族の金属の水酸化物であり、その表面にシラン処理が施されたものである。2族または3族の金属の水酸化物としては、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。これらの中でも、特に、接着性および半田耐熱性に優れる組成物が得られる点で、水酸化アルミニウムが好ましい。また、シラン処理は、金属水酸化物の表面をトリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン等のシラン化合物で被覆する処理である。この難燃助剤の具体例として、B1403ST、BF013 (いずれも日本軽金属(株)製)等の商品名の市販品が挙げられる。シラン処理を施していない金属水酸化物は、少量添加で接着剤組成物の粘度が実用外にまで高くなるため、大量使用が困難となり、十分な難燃効果が得られないおそれがある。

【0024】また、この(E)難燃助剤は、平均粒径が10 μ m以下のものであり、接着性、半田耐熱性および分散性の点から、平均粒径5 μ m以下のものが好ましい。

【0025】本発明の組成物において、前記(A)~(E)の各成分の配合割合は、下記に示す重量割合(固形分換算)である。

(B)/(A)=0.01~0.25

(C)/(A)=1.0~4.0

(D)/(A)=0.3~1.1

(E)/(A)=0.4~2.0

この配合割合において、(B)/(A)の割合を上記範囲とすることによって、高い接着強度および半田耐熱性が得られ、ランド部への流れだし性も抑えることができる。また、(C)/(A)の割合を上記範囲とすることによって、高い接着強度および半田耐熱性を得ることができる。さらに、(D)/(A)の割合を上記範囲とすることによって、良好な難燃性、接着強度が得られる。さらにまた、(E)/(A)の割合を上記範囲とすることによって、良好な難燃性および接着強度が得られ、Bステージ化の際の着色も少ない。また、この各成分の配合割合は、さらに好ましくは、下記の重量割合(固形分換算)である。

(5)

特開平11-181380

8

- 7
 (B) / (A) = 0.03 ~ 0.15
 (C) / (A) = 1.4 ~ 3.0
 (D) / (A) = 0.5 ~ 0.9
 (E) / (A) = 0.6 ~ 1.4

【0026】また、本発明の組成物には、エポキシ樹脂 ((B) + (C)) の酸化あるいは分解防止を目的として各種の安定剤を配合することができる。各種の安定剤の中でも、着色を生じない非汚染性のものが好ましく、例えば、テトラキス [メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン (Ciba社製、イルガノックス I 014)、4, 4'-メチレンビス (2, 6-ジ-tert-ブチル) フェノール (Shell Chem社製、アイオノックス 220)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル) ベンゼン (Shell Chem社製、アイオノックス 330) 等のヒンダードフェノール系安定剤、4, 4'-チオビス (6-tert-ブチル-3-メチル) フェノール (大内振興社製、ノクラック 300)、2, 2'-チオビス (6-tert-ブチル-4-メチル) フェノール (Aldrich Chem社製、CAO-6) 等のチオビスフェノール系安定剤、シラウリルチオジプロピオネート (百富製薬社製、LTP) 等の脂肪族チオエステル系安定剤等が挙げられる。これらは用途に応じて適宜、その配合量を調整することができるが、通常、接着強度の点から、固形分重量換算で5%以内、好ましくは3%以内で配合するのが好ましい。

【0027】本発明の組成物の製造は、前記 (A) ~

(E) 成分、ならびに必要に応じて配合される各種安定剤、さらに、(F) 硬化剤を、所定の割合で混合して行うことができる。各成分は、通常、同時に一括して混合する方法、あるいは (D) 成分および (E) 成分を予め溶媒中で予備混合した後に他の成分と混合する方法、

(D) 成分および (E) 成分のマスターバッチを調製した後に他の成分と混合する方法等の前処理を行った後に全成分の混合物を調製する方法、また、(A) ~ (E) 成分、および必要に応じて配合される各種安定剤の混合物と、(F) 硬化剤とを別剤、例えば、2液とし、使用直前に混合して組成物を調製し、使用に供する方法等にしたがって行うことができる。これらの方法は、本発明の組成物の使用目的等に応じて適宜選択することができる。

【0028】用いられる (F) 硬化剤としては、例えば、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、イミダゾール類、ポリアミド類、酸無水物、フェノール類、ポリメルカプタン、3フッ化ホウ素アミン錯体等の常用のものをを用いることができる。

【0029】また、本発明の組成物は、通常、溶媒に溶解して液状接着剤として被着体に塗布することができ

る。用いられる溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジオキサン、エタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレン等が挙げられ、用途に応じて適宜、1種単独でまた2種以上を任意の割合で混合して用いることができる。これらの中でも、コスト、組成物の各成分の溶解性の点から、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、トルエン、キシレン、N, N-ジメチルホルムアミドが好ましい。

【0030】本発明の組成物は、ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム等からなるフレキシブル印刷回路基板に塗布し、Bステージ化後、ロール式あるいはバッチ式プレスにて、銅箔、アルミニウム箔等の金属箔に圧着することにより、優れた特性を有するフレキシブル印刷配線材料を得ることができる。圧着温度は50~350℃、圧着圧力は0.1~30MPaの範囲で行うことが好ましく、さらに優れた接着強度および半田耐熱性を得る観点から、圧着温度は80~300℃、圧着圧力は0.5~20MPaの範囲で行うことが特に好ましい。また、80~350℃、より好ましくは100~300℃で後硬化させるとさらに半田耐熱性を向上させることができる。以上のようにして製造される、本発明の組成物からなる接着層を介して基板と金属箔とを貼り合わせとなるフレキシブル印刷配線材料は、難燃性を要求されるプリント基板、特にフレキシブルプリント基板の素材として有用である。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。

【0032】(実施例1)

(1) 組成物の調製

カルボキシ基含有ニトリルブタジエンゴム (日本ゼオン (株) 製、ニポール 1072B、ムーニー粘度 ML 1+4 (100℃) : 46) の17%メチルエチルケトン溶液 160g、4官能N-グリシジル型エポキシ樹脂 (三菱ガス化学 (株) 製、テトラドX、エポキシ当量 : 106g/eq) 1.25g、ビスフェノールA型固形エポキシ樹脂 (三井化学製、R301、エポキシ当量 : 475g/eq) 50.0g、樹脂被覆赤リン系難燃化剤 (リン化学社製、ノーバレッド 580C、平均粒径 : 2μm) 20.0g、表面シラン処理水酸化アルミニウム (日本軽金属製、B1403-ST) 20.0gおよびメチルエチルケトン 120gを、500mlガラス製セバラブルフラスコ内へ一括に仕込み、室温下、1時間激しく攪拌した。攪拌終了後、325メッシュの金網フィルターにて常圧濾過を施して組成物を調製した。

【0033】(2) 硬化剤の調製

3, 4-ジメチルベンジジン 7.0 g、1, 4-ジアザビシクロ [5. 4. 0] 7-ワンデセン (サンアロート社製) 1.0 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテル (東邦化学 (株) 製、ハインソルブ M P) 2.0 g を、100 ml ガラス製フラスコ内へ一括に仕込み、室温下、3.0 分間激しく攪拌した。攪拌終了後、325 メッシュの金網フィルターにて常圧濾過を施し、硬化剤を調製した。

【0034】(3) 性能の評価

組成物/硬化剤を重量比 7/1 で混合し、1 分間良く攪拌した後、ポリイミド樹脂フィルム (東レ・デュポン社製、カプトン H、厚さ: 25 μ m) 上にアプリケーション (リアランス 200 μ m) を用いて塗布して接着剤層を形成した。次に、オープン内で 130℃ で 3 分間乾燥し、接着剤層を B ステージ化した。この B ステージ化された接着剤層を電解銅箔 (厚さ: 35 μ m) のマット面と貼り合わせ、1 MPa および 170℃ で 60 分間プレスして、フレキシブル印刷配線材料の試験片を作製した。作製した試験片の接着性、半田耐熱性、耐熱老化性、難燃性およびランド部への流れ出し性を、下記の方法により測定または評価した。結果を表 1 に示す。

【0035】1) 接着性: JIS C 6481 に準拠し、90° 剥離強度および 180° 剥離強度 (いずれも銅引き) を測定した。

2) 半田耐熱性: JIS C 6481 に準拠し、常態 (温度 23℃、湿度 60%) で 12 時間放置したもの、および加湿 (温度 40℃、湿度 80%) で 12 時間放置したものを、それぞれ表 1 に示す温度の半田浴に 10 秒浸漬し、ポリイミド表面の膨れの観察、ならびに 90° 剥離強度および 180° 剥離強度 (いずれも銅引き) を測定して、半田耐熱性の指標とした。

3) 耐熱老化性: 試験片を、表 1 に示す温度および時間、半田浴に浸漬し、ポリイミドフィルムの表面の変色有無の観察、ならびに 90° 剥離強度および 180° 剥離強度 (いずれも銅引き) を測定した。

【0036】4) 難燃性: UL 規格 94 に準拠して、下記の方法で評価した。

V-0 (高) > V-1 > V-2 > HB (低)

5) ランド部への流れ出し性: 接着剤層が B ステージ化

された段階で、試験片に直径 5 mm の穴を開けた後、電解銅箔マット面と貼り合わせ、1 MPa および 170℃ で 60 分間プレスし、穴開け部への接着剤の流れだし長を測定した。

6) B ステージ塗布面の着色度合い:

B ステージ塗布面を透かし見て下記の基準で評価した。

○ 反対側が見える

× 反対側が見えない

△ 反対側が微かに見える

10 【0037】(比較例 1) 4 官能 N-グリシジル型エポキシ樹脂とビスフェノール A 型固形エポキシ樹脂の代わりに低分子量ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (三井化学 (株) 製、R230M80、エポキシ当量: 500 g/e q) のメチルエチルケトン溶液 (固形分: 80%) を用い、さらに 3 酸化アンチモン (日本精鉱 (株) 製、PATOX-M) を添加した以外は、実施例 1 と同様にして、組成物の製造、試験片の作製、および性能の評価を行った。結果を表 1 に示す。

20 【0038】(比較例 2 および 3) 4 官能 N-グリシジル型エポキシ樹脂/カルボキシル基含有ニトリルブタジエンゴムの配合割合を、表 1 に示す割合に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、組成物の製造、試験片の作製、および性能の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0039】(比較例 4 および 5) ビスフェノール A 型固形エポキシ樹脂/カルボキシル基含有ニトリルブタジエンゴムの配合割合を、表 1 に示す割合に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、組成物の製造、試験片の作製、および性能の評価を行った。結果を表 1 に示す。

30 【0040】(比較例 6, 7) 樹脂被覆赤リン系難燃化剤/カルボキシル基含有ニトリルブタジエンゴムの配合割合を、表 1 に示す割合に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、組成物の製造、試験片の作製、および性能の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0041】(比較例 8 および 9) 表面シラン処理水酸化アルミニウム/カルボキシル基含有ニトリルブタジエンゴムの配合割合を、表 1 に示す割合に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、組成物の製造、試験片の作製、および性能の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0042】

【表 1】

(7)

特開平11-181380

11

12

表 1 (その1)

例No.	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
成分組成(e)					
17%ニボル1072B	160.0	160.0	160.0	160.0	160.0
メチルエチルケトン 溶液					
テトラドX	1.25		0.14	8.2	1.25
R901	50.0		50.0	50.0	22.0
ノボルF580C	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
B1403-ST	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
メチルエチルケトン	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0
R280M80		53.0			
PATOX-M		2.0			
各成分重量比					
(B)/(A)	0.05		0.005	0.30	0.05
(C)/(A)	1.84		1.84	1.84	0.80
(D)/(A)	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
(E)/(A)	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
性能評価結果					
1)接着性(N/cm)					
90° 剥離強度	24.1	22.3	17.3	15.6	14.8
180° 剥離強度	23.3	21.6	16.2	15.3	14.5
2)半田耐熱性					
常温:					
340℃膨れ有無	無し	無し	有り	無し	有り
90° 剥離強度	19.9	20.1	14.0	15.1	9.6
(N/cm)					
180° 剥離強度	20.4	18.6	14.5	14.7	8.5
(N/cm)					
加温:					
320℃膨れ有無	無し	無し	有り	無し	有り
90° 剥離強度	18.7	18.2	13.7	14.6	7.2
(N/cm)					
180° 剥離強度	19.3	17.3	13.1	14.7	6.8
(N/cm)					
3)耐熱老化性					
320℃/x時間	5時間後	80秒後	5時間後	5時間後	5時間後
後の変色有無	無し	有り	無し	無し	無し
x時間後の					
90° 剥離強度	16.7	12.6	12.8	14.1	3.9
(N/cm)					
180° 剥離強度	17.0	11.7	11.8	13.7	3.5
(N/cm)					
4)難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
5)ランド部への					
流れだし性(mm)	0.18	0.93	1.2	0.11	0.20
6)Bステージ塗布面					
着色度合い	○	○	○	○	○

[0043]

[表2]

(8)

特開平 11-181380

13

14

表 1 (その2)

例No.	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
成分組成(%)					
17%ニモール1072B	160.0	160.0	160.0	160.0	160.0
メチルエチルケトン 溶液					
テトラド X	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
R801	122.0	50.0	50.0	50.0	50.0
ノボル F580C	20.0	5.4	32.6	20.0	20.0
B1403-ST	20.0	20.0	20.0	8.2	60.0
メチルエチルケトン	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0
R230M80					
PATDIX-M					
各成分重量比					
(B)/(A)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
(C)/(A)	4.50	1.84	1.84	1.84	1.84
(D)/(A)	0.74	0.20	1.20	0.74	0.74
(E)/(A)	0.74	0.74	0.74	0.90	2.20
性能評価結果					
1)接着性(N/cm)					
90° 剥離強度	7.5	24.6	22.8	23.5	9.7
180° 剥離強度	6.9	23.9	21.8	23.1	9.9
2)半田耐熱性					
常態:					
340℃膨れ有無	無し	無し	無し	無し	無し
90° 剥離強度	5.3	20.8	20.6	20.1	8.1
(N/cm)					
180° 剥離強度	5.9	20.1	21.0	18.6	7.6
(N/cm)					
加温:					
320℃膨れ有無	無し	無し	無し	無し	無し
90° 剥離強度	5.1	19.9	19.8	18.0	6.3
(N/cm)					
180° 剥離強度	4.6	19.5	20.0	17.1	5.4
(N/cm)					
3)耐熱老化性					
320℃/x時間	5時間後	5時間後	5時間後	5時間後	5時間後
後の変色有無	無し	無し	無し	無し	無し
x時間後の					
90° 剥離強度	2.0	17.3	16.8	16.1	3.1
(N/cm)					
180° 剥離強度	2.3	17.6	16.1	14.8	2.6
(N/cm)					
4)難燃性	V-0	HB	V-0	V-2	V-0
5)ランド部への					
流れだし性(mm)	0.26	0.25	0.17	0.23	0.07
6)Bステージ塗布面					
着色度合い	○	○	×	×	○

【0044】

【発明の効果】本発明の難燃性接着剤組成物は、接着

性、半田耐熱性、耐熱老化性および難燃性に優れ、フレキシブル印刷回路基板用接着剤として有用である。